

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-140090 (13-140090)

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.	G25D 1/04
	G25C 1/12

(21)Application number : 11-321606	(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD
------------------------------------	-------------------------------------------------

(22)Date of filing : 11.11.1999	(72)Inventor : YOSHIOKA ATSUSHI SUGIMOTO AKIKO DOBASHI MAKOTO IWAKIRI KENICHIRO HIRASAWA YUTAKA
---------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) ELECTROLYTIC COPPER FOIL WITH CARRIER FOIL AND ITS MANUFACTURING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the electrolytic copper foil with carrier foil and using an organic agent in the joining-interface layer with the lower-limit peel strength between the carrier foil and electrolytic copper foil controllable and its manufacturing method.

SOLUTION: This electrolytic copper foil with carrier foil is manufactured by forming a joining-interface layer on the carrier foil surface and forming an electrolytic copper foil layer on the joining-interface layer. In this case, copper foil is used as the carrier foil, and a mixture of the organic agent and metallic particles is used in the joining-interface layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	29.07.2002
-----------------------------------	------------

[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
--------------------------------------------------------	--

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

[Date of final disposal for application]	
------------------------------------------	--

[Patent number]	
-----------------	--

[Date of registration]	
------------------------	--

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
-------------------------------------------------------------	--

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
----------------------------------------------------------------------	--

[Date of extinction of right]	
-------------------------------	--

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-140090

(P 2001-140090A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001. 5. 22)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 5 D 1/04	3 1 1	C 2 5 D 1/04	3 1 1 4K058
C 2 5 C 1/12		C 2 5 C 1/12	

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-321606

(22) 出願日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 吉岡 淳志

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業

株式会社総合研究所内

(72) 発明者 杉元 晶子

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業

株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャリア箔付電解銅箔及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 キャリア箔と電解銅箔との剥離強度の下限値を制御可能な接合界面層に有機系剤を用いたキャリア箔付電解銅箔とそのキャリア箔付電解銅箔の製造方法を提供する。

【解決手段】 キャリア箔の表面に接合界面層を形成し、その接合界面層上に電解銅箔層を形成したキャリア箔付電解銅箔において、キャリア箔には銅箔を用い、当該接合界面層は有機系剤と金属粒子とが混合したものとすることで課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア箔の表面に接合界面層を形成し、その接合界面層上に電解銅箔層を形成したキャリア箔付電解銅箔において、キャリア箔には銅箔を用い、当該接合界面層は有機系剤と金属粒子とが混合したものであることを特徴とするキャリア箔付電解銅箔。

【請求項2】 請求項1に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造方法であって、銅キャリア箔の表面に有機系剤を電着させ有機系剤からなる接合界面層を形成し、その接合界面層上に電解法で銅を析出させ、電解銅箔層を形成することを特徴とするキャリア箔付電解銅箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、主にプリント配線板等に用いるキャリア箔付電解銅箔及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、キャリア箔付電解銅箔は、広く電気、電子産業の分野で用いられるプリント配線板製造の基礎材料として用いられてきた。一般に、電解銅箔はガラス-エポキシ基材、フェノール基材、ポリイミド等の高分子絶縁基材と熱間プレス成形にて張り合わされ銅張積層板とし、高密度プリント配線板製造に用いられてきた。

【0003】 この熱間成形プレスは、銅箔、Bステージに硬化させたプリプレグ（基材）、その他スペーサーとなる鏡板とを多段に積層し、高温雰囲気下で高圧をかけ、銅箔とプリプレグとを熱圧着するものである（以下、この工程を「プレス成形」と称する場合がある。）。このとき銅箔に皺が存在すると、皺部において銅箔にクラックが生じ、プリプレグから樹脂が染み出したり、後のエッチング工程であるプリント配線板製造工程にて形成回路の断線を起こす原因となることもある。キャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔を用いることで電解銅箔側への皺の発生を防止できるのである。

【0004】 キャリア箔付電解銅箔は、一般にピーラブルタイプとエッチャブルタイプに大別することが可能である。違いを一言で言えば、ピーラブルタイプはプレス成形後にキャリア箔を引き剥がして除去するタイプのものであり、エッチャブルタイプとは、プレス成形後にキャリア箔をエッチング法にて除去するタイプのものである。本明細書は、ピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔について記載している。

【0005】 従来のピーラブルタイプは、プレス成形後、そのキャリア箔の引き剥がし強度の値が極めて不安定であり、一般的に50～300gf/cmの範囲が良好な範囲とされてきた。一方で、極端な場合には、キャリア箔が引き剥がせないという事態も生じ、目的の引き

剥がし強度が得られにくいという欠点を有していた。この欠点は、キャリア箔付電解銅箔が広く一般用途に普及する際の最大の障害となっていた。

【0006】 キャリア箔の引き剥がし強度が不安定になる原因は、次のように考えられてきた。従来のキャリア箔付電解銅箔は、ピーラブルタイプとエッチャブルタイプとの別に関わらず、キャリア箔と電解銅箔との間に、亜鉛に代表される金属系の接合界面層を形成したものである。ピーラブルタイプとするか、エッチャブルタイプとするかの作り分けは、キャリア箔の種類により僅かな差違はあるが、接合界面層に存在させる金属量を制御することで行われてきた。

【0007】 金属系の接合界面層の形成は、所定の金属元素を含む溶液を電気分解して電析で行うものが主であり、電気化学的手法が採用されてきた。ところが、電気化学的手法は、極めて微量な析出量制御が困難で、他の技術的手法に比べ再現性の点では劣るものである。しかも、ピーラブルタイプとなるかエッチャブルタイプとなるかの必要析出量の境界は、即ち接合界面層に存在する金属量の僅かな相違でしかないため、安定した性能を引き出すことは困難なものと考えられる。

【0008】 更に、キャリア箔を引き剥がすのは、一般に180℃以上の温度で、高圧をかけ、しかも1～3時間のプレスの終了後であるため、接合界面層はキャリア箔や電解銅箔と相互拡散を起こすことが考えられる。このことは、むしろ接合強度を高める方向に作用するものであり、引き剥がし強度が不安定になる一因と考えられる。

【0009】 これらの問題点を解決するため、本件発明者等は、キャリア箔層と電解銅箔層との接合界面層にC B T A等の有機系剤を用いたキャリア箔付電解銅箔及びその製造方法の提唱を行ってきた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本件発明者等の提唱してきた接合界面層に有機系剤を用いたキャリア箔付電解銅箔は、キャリア箔が引き剥がせないという不良の発生は完全に解消することが出来たが、一方で、あまりにも容易に引き剥がしが可能であり、単に当該キャリア箔付電解銅箔を持ち運んだりする際にも、キャリア箔と電解銅箔とが剥離するというハンドリング性の問題が生ずる場合もあった。

【0011】 そもそも、キャリア箔付電解銅箔のメリットは、キャリア箔と電解銅箔とがあたかもラミネートされ、貼り合わされたような状態である点にある。即ち、キャリア箔と電解銅箔とが貼り合わされたような状態を、キャリア箔付電解銅箔とプリプレグ（基材）と熱間プレス成形を経て銅張積層板を製造し、少なくともプリント回路を形成するエッチング工程の直前まで維持することで、電解銅箔表面への異物混入及び電解銅箔層の損傷を防止できる点にある。

【0012】従って、熱間プレス成形以前の段階で、キャリア箔付電解銅箔のハンドリング時にキャリア箔と電解銅箔とが剥離することは、容認できることではない。

【0013】

【課題を解決するための手段】そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、キャリア箔と電解銅箔との剥離強度の下限値を制御可能な接合界面層に有機系剤を用いたキャリア箔付電解銅箔とそのキャリア箔付電解銅箔の製造方法を完成させるに至ったのである。

【0014】請求項1には、キャリア箔の表面に接合界面層を形成し、その接合界面層上に電解銅箔層を形成したキャリア箔付電解銅箔において、キャリア箔には銅箔を用い、当該接合界面層は、有機系剤と金属粒子とが混合したものであることを特徴とするキャリア箔付電解銅箔としている。

【0015】本件発明者等は、従来のピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔にみられたキャリア箔が引き剥がせないという問題を、キャリア箔の表面に有機系剤からなる接合界面層を形成し、その接合界面層上に電解銅箔層を形成することで解決し、キャリア箔と電解銅箔との接合界面における引き剥がし強度のばらつきを飛躍的に減少させてきた。このときの接合界面層は、有機系の薬剤を用いて、主に浸漬法で有機系の接合界面層を形成し、その接合界面層に無機系の金属成分を意図して含ませることはなかった。

【0016】但し、浸漬法で有機系の接合界面層を形成し、その接合界面層上に電解法で銅箔層を形成すると、僅かではあるが銅成分が当該接合界面層を形成する有機剤の中に何らかの形で進入する現象があるようである。即ち、製品化した後の接合界面層をEPMA分析すると、銅を検出することのできる場合があるが、微細粒として観察できるレベルのものではない。また、ここで検出される銅成分は、分析試料調整時のコンタミネーションである可能性も捨てきれないレベルのものである。

【0017】本件発明者等が、このキャリア箔付電解銅箔の研究を、更に進めた結果、有機系剤を用いて形成した接合界面層に金属粒子を導入し、有機系剤と金属粒子との混合状態とすると、より一層安定したばらつきの少ない、接合界面における引き剥がし強度を示すことが判明した。

【0018】このとき、有機系剤と混合する金属成分とは、銅箔の主成分である銅である。このように、銅粒子を接合界面層に含ませたものとし、キャリア箔にも銅箔を使用すれば、全てが同種の金属元素で構成されるため、そのキャリア箔のリサイクリングを容易にすることが出来ることになる。

【0019】ここで用いるキャリア箔には、銅箔であれば、電解法や圧延法等特定の製造方法で得られた銅箔である必要はない。電解銅箔層は、キャリア箔を硫酸銅溶液などの銅電着可能な溶液に浸漬等して、キャリア箔自

体をカソード分極し、キャリア箔の表面に形成した接合界面上に電解銅箔層を形成するのであるから、通電可能で電導性に優れた銅箔をキャリア箔として用いることは好ましいものである。従って、以上及び以下において、このキャリア箔を「銅キャリア箔」と称している。

【0020】そして、ここでいう有機系剤とは、窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸の中から選択される1種又は2種以上からなるものを用いることが好ましい。以下に具体的に述べる有機系剤は、本件発明の目的を達成し、現段階において、銅張積層板に加工して以降の、プリント配線板の製造工程として存在する、種々のレジスト塗布、エッチング工程、種々のメッキ処理、表面実装等の工程において悪影響のないことが確認できたものである。

【0021】窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物及びカルボン酸のうち、窒素含有有機化合物には、置換基を有する窒素含有有機化合物を含んでいる。具体的には、窒素含有有機化合物としては、置換基を有するトリアゾール化合物である1, 2, 3-ベンゾトリアゾール（以下、「BTA」と称する。）、カルボキシベンゾトリアゾール（以下、「CBTA」と称する。）、N', N'-ビス（ベンゾトリアゾリルメチル）ユリア（以下、「BTD-U」と称する。）、1H-1, 2, 4-トリアゾール（以下、「TA」と称する。）及び3-アミノ1H-1, 2, 4-トリアゾール（以下、「ATA」と称する。）等を用いることが好ましい。

【0022】硫黄含有有機化合物には、メルカプトベンゾチアゾール（以下、「MBT」と称する。）、チオシアヌル酸（以下、「TCA」と称する。）及び2-ベンズイミダゾールチオール（以下、「BIT」と称する）等を用いることが好ましい。

【0023】カルボン酸は、特にモノカルボン酸を用いることが好ましく、中でもオレイン酸、リノール酸及びリノレイン酸等を用いることが好ましい。

【0024】接合界面層の金属微細粒と有機系剤とが混合した状態を図1に示す。これは接合界面層を透過電子顕微鏡（TEM）により観察したものである。この図1での接合界面層の厚さは、0.1~0.5μmであり、接合界面層を構成する有機系剤と金属成分との混合割合を存在比（〔金属成分領域面積〕／〔有機系剤領域面積〕）として表すと18.2である。この有機系剤と金属成分との混合割合は、接合界面層のTEM像から確認できる金属成分領域と有機系剤領域との面積を求め、この面積比を存在比として表すものとする。

【0025】ここでいう「適正な引き剥がし強度」とは、JIS-C-6481に準拠して測定した場合の値が、1~300gf/cmの範囲のものと考えている。これは、従来のピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔の使用実績を考慮し、経験上得られた適正と考えられるキャリア箔と電解銅箔との界面における引き剥がし強

度（剥離強度）に、当該キャリア箔付電解銅箔の使用者の理想的な要求値を加味したもののとしての範囲である。

【0026】キャリア箔と電解銅箔との界面における引き剥がし強度が、低いほど剥離作業は容易になる。しかしながら、引き剥がし強度が、 1 g f/cm 未満であると、キャリア箔付電解銅箔の製造時の巻き取り、銅張積層板の製造時等に自然にキャリア箔と電解銅箔とが部分的に剥離してふくれ、ズレ等の不良が発生する原因となる。一方、引き剥がし強度が、 300 g f/cm を越えた場合は、本件特許発明の特徴である容易にキャリア箔が引き剥がせるというイメージのものではなく、引き剥がしに際し、特殊な引き剥がし装置を用いる等の手法が必要となるのである。

【0027】以上及び以下において、電解銅箔（電解銅箔層）とは、図2に示す断面からみると、一般に導電性を確保するためバルク銅層と絶縁基板との接着安定性を確保するための表面処理層であるアンカー用微細銅粒及び防錆層とからなるものである。ただし、本発明の性格上、発明の実施の形態を除き、表面処理層の話は省略して記載している。

【0028】以上に述べたキャリア箔付電解銅箔を製造するにあたり、銅キャリア箔上に有機系剤からなる接合界面層を電気分解的手法で電着形成し、更に電解銅箔層となる銅成分を電着させることが、非常に有用であることが、発明者等の研究の結果、明らかとなってきた。このような製造方法を採用することで、請求項1に記載のキャリア箔付電解銅箔が得られるのである。

【0029】従って、請求項2には、請求項1に記載のキャリア箔付電解銅箔の製造方法であって、銅キャリア箔の表面に有機系剤を電着させ、その接合界面層上に電解法で銅を析出させ、電解銅箔層を形成することを特徴とするキャリア箔付電解銅箔の製造方法とした。

【0030】キャリア箔の表面に有機系剤を電着させ接合界面層を形成する際には、種々のファクターの内、銅キャリア箔を清浄化するための前処理、電流密度、電解時間が重要な要因となってくる。銅キャリア箔を清浄化するための前処理とは、硫酸等の酸溶液による酸洗であり、表面についた汚染物質を除去すると共に、不要な酸化被膜を除去するためのものである。

【0031】有機系剤の電着で用いる電流密度は、 $1\sim 100\text{ mA/dm}^2$ の範囲であることが好ましい。 1 mA/dm^2 より小さな電流密度では、有機系剤の電着速度が遅すぎて、商業的生産に適さないからである。一方、 100 mA/dm^2 を越える電流密度では、有機系剤の均一電着性にばらつきが生じやすくなるからである。

【0032】そして、通電時間は、前に述べた適正な接合界面層の厚さ及び上述の電流密度を考慮しつつ、定まるものであるが、 $2\sim 5$ 時間の範囲である。上述の電流密度を用いることを前提として、2時間より少ない通電

時間であれば、適正な銅微細粒を有機接合界面層内に形成することが出来ず、一方、5時間より長い時間電解しても、有機接合界面層の厚さが増し、導電性が損なわれるためである。

【0033】以上に述べた銅キャリア箔の表面に有機系剤を電着させる場合は、金属元素を電着させる場合と異なり、有機系剤を含んだ溶液内で、銅キャリア箔をアノードに分極させなければならない。この様にすることで、単なる浸漬処理に比べ、有機系剤を厚く均一に付けることが可能となるのである。

【0034】請求項2に記載の製造方法を採用すると、有機材と金属粒子とが混合した状態の接合界面層ができるのである。しかしながら、そのメカニズムは、現段階において明確ではない。本件発明者等は、次のようなメカニズムを想定している。電解法では、アノードに分極した銅キャリア箔自体が溶解し、溶けだした銅イオンは、アノード近傍の有機系材と錯体を形成するなどして、金属成分を含んだ有機系材が、銅キャリア箔の表面に接合界面層を形成することとなると考えられる。そして、更に銅やその他の防錆元素を電着させると、その電着させた金属元素の一定量が接合界面層中に進入析出するものと考えられるのである。

【0035】その他の要因としては、有機系剤の濃度は、 $1\sim 10\text{ g/l}$ が好ましい。 1 g/l より小さな濃度であれば、電着速度が遅く商業的生産に適さず、 10 g/l より大きな濃度としても有機系剤の電着速度は増加しないからである。

【0036】有機系剤を含む溶液温度は、 $20\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲である。上述した有機系剤が容易に分解することなく、反応性を最大限に活用することの出来る範囲として定めたものである。従って、 20°C より下の温度となると、銅キャリア箔と有機系剤との反応性に乏しく、安定した電着速度が得られない。 60°C を越える温度となると有機系剤の分解速度が速く、溶液安定性に欠けるのである。

【0037】有機系剤を含む溶液のpHは、 $3\sim 8$ の範囲であることが好ましい。pH=3を越える強酸領域及びpH=8を越えるアルカリ領域では、有機系剤の分解が起こり、溶液安定性に欠け、均一電着が出来なくなるからである。しかも、このpH=3～8の領域であれば、廃液処理を容易に行うことが可能となる。

【0038】用いる有機系剤の種類により、溶液抵抗が高い場合は、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム等を用い、電解質成分の供給を行い調整することも可能である。これらのものは、有機系剤を含む溶液の性状に悪影響を与えないからである。

【0039】そして、接合界面層上に銅を析出させ電解銅箔層を形成するための銅の電解条件は、以下の通りである。このときの銅の電解条件は、バルク銅の形成槽では、硫酸銅系溶液、ピロ磷酸銅系溶液等の銅イオンの供

給源として使用可能な溶液を用い、特に限定されるものではない。例えば、硫酸銅系溶液であれば、濃度が銅30～100 g/l、硫酸50～200 g/l、液温30～80℃、電流密度1～100 A/dm²の条件、ピロ磷酸銅系溶液であれば、濃度が銅10～50 g/l、ピロ磷酸カリウム100～700 g/l、液温30～60℃、pH8～12、電流密度1～10 A/dm²の条件とする等である。

【0040】ここでは、当該溶液中に、接合界面層を形成した銅キャリア箔を浸漬し、接合界面を形成した銅キャリア箔の面に対しアノード電極を平行配置し、銅キャリア箔自体をカソード分極することで、接合界面層上にバルク銅層を形成する銅成分を均一且つ平滑に電析させるのである。

【0041】以上のようにして、製造したキャリア箔付電解銅箔の接合界面層は、本件発明に係るキャリア箔付電解銅箔の接合界面層の厚さは1 nm～1.2 μmの範囲であり、TEM像より上述した方法で換算した、接合界面層に含まれる有機系剤と金属成分との存在比は、

〔金属成分領域面積〕／〔有機系剤領域面積〕＝1～20の範囲となり、この範囲であれば、銅キャリア箔と電解銅箔との接合界面層として、適正な引き剥がし強度を示すものとなる。以下、発明の実施の形態を通じて、より詳細に本件発明を説明することとする。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るキャリア箔付電解銅箔1及びその製造方法の最良と思われる発明の実施の形態について、より詳細に説明する。図2及び図3を参照しつつ、ここではキャリア箔2として電解銅箔を用いた場合を中心に説明するものとする。

【0043】本実施形態において用いた製造工程は、図3に略示したバジフフローに従って、接合界面（層）3の形成と、キャリア箔2の上に電解銅箔（層）4を形成した。ここで用いたキャリア箔2は、18 μm厚のグレード3に分類される電解銅箔であって、アンカー用微細銅粒5の形成、防錆等の表面処理を施していない銅箔を用い、その光沢面6側へ5 μm厚の電解銅箔層4を形成したのである。以下、工程の順に従って、製造条件の説明を行う。

【0044】酸洗処理工程7における処理条件について説明する。キャリア箔2の表面に接合界面3の形成を行う前にキャリア箔2に酸洗処理を施した。酸洗処理は、濃度150 g/l、液温30℃の希硫酸溶液を満たした槽中にキャリア箔2を30秒間浸漬し、キャリア箔2に付いた油脂成分及び、表面酸化被膜の除去を行った。

【0045】酸洗処理の終了したキャリア箔2は、水洗処理され接合界面形成工程8に移ることになる。接合界面形成工程8では、濃度5 g/lのBTAを含む、液温40℃、pH7.5の水溶液中にキャリア箔2を浸漬し、キャリア箔2をアノードに分極し、電流密度100

mA/dm²で5時間電解し、キャリア箔2の片面に接合界面層3を形成し、水洗した。

【0046】続いて、バルク銅形成工程9においては、当該接合界面層3の上にバルク銅10を電解法で析出形成させることになる。このときの電解条件は、次の通りである。濃度150 g/l硫酸、65 g/l銅、液温45℃の硫酸銅溶液を満たした槽内で、接合界面層3の形成が終了したキャリア箔2を浸漬し、キャリア箔2自体をカソード分極し、電解銅箔層4を構成するバルク銅層10を形成する銅成分を当該接合界面上に均一且つ平滑に電析させた。このとき槽内では、接合界面層3を形成したキャリア箔2の片面に対し、平板のアノード電極を平行配置し、電流密度15 A/dm²の平滑メッキ条件で60秒間電解した。

【0047】バルク銅層10の形成が終了すると、次にはバルク銅層10の表面に電解銅箔層6構成するアンカー用微細銅粒5を形成する工程として、アンカー用微細銅粒形成工程11にキャリア箔2は移ることになる。アンカー用微細銅粒形成工程11内で行う処理は、バルク銅層10の上にアンカー用微細銅粒5を電析析出させるものである。銅張積層板を製造する際に、このアンカー用微細銅粒5は、基材内部に埋まり込み、銅箔層が基材から容易に脱落しないようにするためのものである。

【0048】バルク銅層10の上にアンカー用微細銅粒5を析出付着させる工程条件は、硫酸銅溶液であって、濃度が100 g/l硫酸、18 g/l銅、液温25℃、電流密度10 A/dm²のヤケメッキ条件で10秒間電解した。このとき、キャリア箔2自体をカソード分極し、平板のアノード電極をバルク銅層10を形成したキャリア箔2の面に対し平行配置して用いた。

【0049】アンカー用微細銅粒5のバルク銅10表面からの脱落を防止するための被せメッキ工程12では、前述のバルク銅形成工程9で用いたと同様の硫酸銅溶液であって、濃度150 g/l硫酸、65 g/l銅、液温45℃、電流密度15 A/dm²の平滑メッキ条件で10秒間電解した。このとき、キャリア箔2自体をカソード分極し、平板のアノード電極を、アンカー用微細銅粒5を付着形成したキャリア箔2の面に対し平行配置した。

【0050】防錆処理工程13では、防錆元素として亜鉛を用いて防錆処理を行った。ここでは、キャリア箔2自体をカソード分極し、アノード電極として板状の亜鉛溶解性アノードを用い、槽内での亜鉛の濃度バランスを維持するものとした。ここでの電解条件は、硫酸亜鉛浴を用い、70 g/l硫酸、20 g/l亜鉛の濃度とし、液温40℃、電流密度15 A/dm²、電解時間20秒とした。

【0051】防錆処理が終了すると、最終的にキャリア箔2は、乾燥処理工程14で電熱器により雰囲気温度110℃に加熱された炉内で40秒間保持することで、製

品としてのキャリア箔付電解銅箔 1 とした。以上の工程で、図 3 に示したポイントで、約 15 秒間の水洗処理を行い洗浄することで、前工程の溶液の持ち込みを防止している。

【0052】ここで得られたキャリア箔付電解銅箔 1 は、接合界面層 3 の厚さは平均 23 nm で、接合界面層 3 に含まれる有機系剤と金属成分との混合割合は、存在比で [金属成分領域面積] / [有機系剤領域面積] = 18.2 であった。このキャリア箔付電解銅箔 1 と、150 μm 厚の FR-4 のプリプレグ 2 枚とを用いて両面銅張積層板を製造し、キャリア箔層 2 と電解銅箔層 4 との接合界面 3 における引き剥がし強度を測定した。その結果、当該引き剥がし強度は加熱前 14 gf/cm、180℃で 1 時間加熱後は 16 gf/cm であった。

【0053】更に、本件発明者等は、第 1 実施形態で用いた BTA に変え、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びメルカプト安息香酸等上述した有機系剤として用い、その他条件を同一とした場合の、キャリア箔層 2 と電解銅箔層 6 との接合界面 3 における引き剥がし強度であって、加熱前及び加熱後の測定値を表 1 にまとめて示す。なお、この実施形態に示したキャリア箔付電解銅箔を用いて、回路幅 25 μm、ギャップ 25 μm のファイン回路部を有するプリント配線板の製造を行ったが、非常に良好なプリント配線板として仕上がり、プリント配線板としての諸特性に問題はなかった。

【0054】

【表 1】

接合界面層を形成した有機系剤	引き剥がし強度 (gf/cm)	
	加熱前	加熱後
C B T A	8	8
パルミチン酸	28	34
ステアリン酸	23	27
オレイン酸	31	35
リノール酸	26	33
リノレン酸	30	38
メルカプト安息香酸	24	30
B T D - U	11	18
M B T	13	19
T C A	10	12
B I T	13	20
T A	14	22
A T A	10	11

【0055】

【発明の効果】本発明に係るキャリア箔付電解銅箔は、銅キャリア箔と電解銅箔との接合界面での剥離が非常に小さな力で容易に行え、あまりにも容易に剥離するという現象も、従来のピーラブルタイプのキャリア箔付電解銅箔に見られた引き剥がせないという現象もなくすることが可能である。しかも、本件発明者等の確認した限りにおいては、当該接合界面における銅キャリア箔の引き剥がし時の引き剥がし安定性を極めて高く維持することができる。このような特性は、従来のキャリア箔付電解銅箔ではなく、銅張積層板の製造歩留まりを大きく改善することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】キャリア箔付電解銅箔の断面模式図。

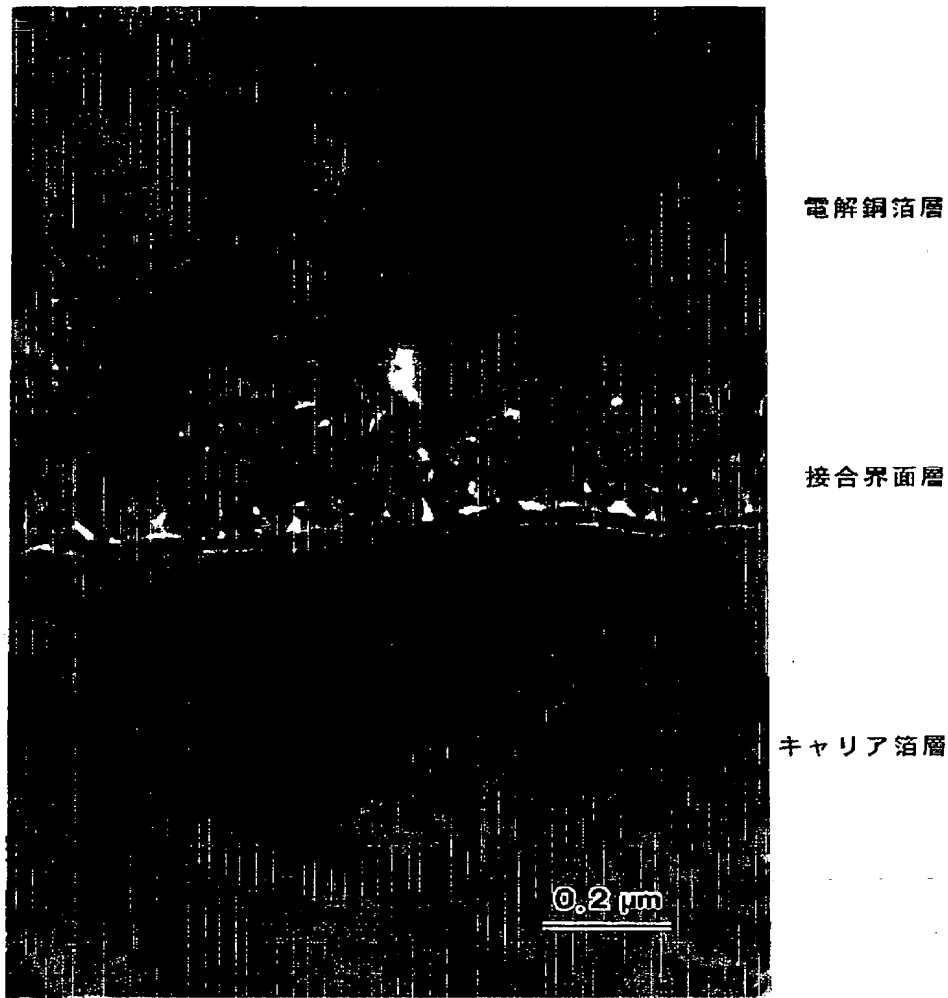
【図 2】銅箔の断面模式図。

【図 3】キャリア箔付電解銅箔の製造フローの模式図。

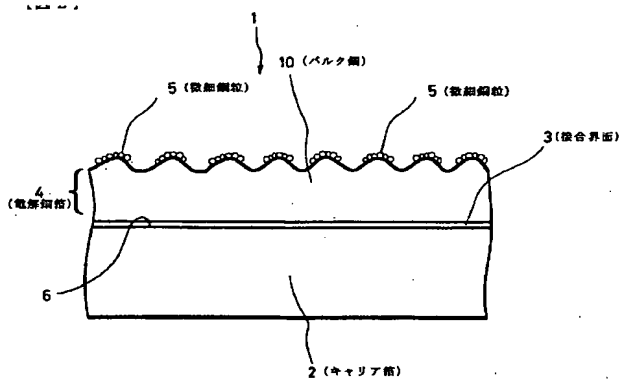
【符号の説明】

- | | |
|----|------------------|
| 1 | キャリア箔付電解銅箔 |
| 2 | キャリア箔 (キャリア箔層) |
| 3 | 接合界面 (接合界面層) |
| 4 | 電解銅箔 (電解銅箔層) |
| 5 | アンカー用微細銅粒 |
| 6 | 光沢面 |
| 7 | 酸洗処理工程 |
| 8 | 接合界面形成工程 |
| 9 | バルク銅形成工程 |
| 10 | バルク銅 (バルク銅層) |
| 40 | 11 アンカー用微細銅粒形成工程 |
| | 12 被せメッキ工程 |
| | 13 防錆処理工程 |
| | 14 乾燥処理工程 |

【図1】

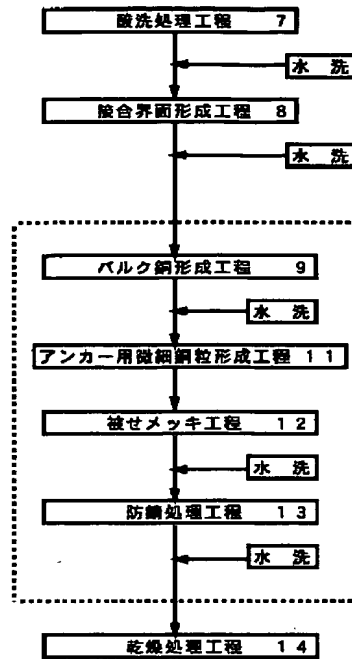


【図2】



【図3】

キャリア箔付電解銅箔の製造フロー



フロントページの続き

(72) 発明者 土橋 誠
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
 株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 岩切 健一郎
 埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱
 業株式会社銅箔事業本部銅箔事業部内

(72) 発明者 平澤 裕
 埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱
 業株式会社銅箔事業本部銅箔事業部内
 Fターム(参考) 4K058 AA30 BA21 BB04 CA03 CA04
 CA12 CA17 CA22 EB01 EB13
 FA03